QUARTÄRE AMMONIUMSALZE ALS NEUE FARBSTOFFGRUPPE

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Armin K a u p p e r

Referent: Prof. Dr. S. Skraup

Würzburg 1954

Tag der mündl. Prüfung:

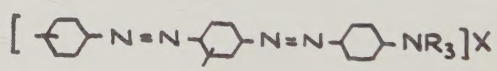
20. Juli 1954

Zusammenfassender Auszug.

Von der Synthese einer neuen Gruppe von Vitalfarbstoffen ausgehend, wird in vorliegender Arbeit allgemeiner die Frage untersucht, ob es möglich ist, Farbstoffe herzustellen, die im Molekül keine auxochrome Gruppen mehr tragen.

Nach den bisher geltenden Farbstofftheorien kommen organische Farbstoffe erst dann zustande, wenn sich neben der chromophoren Anordnung (z.B. -N=N-) auch noch auxochrome Gruppen im Molekül befinden (z.B. $-NR_2$). Bei Verbindungen der Azoreihe wirkt der Stickstoff nur im 3-wertigen Zustand auxochrom; wird er aber infolge Salzbildung in den fünfwertigen übergeführt, so verliert er jede Auxochromwirkung, wodurch immer eine hypsochrome Farbverschiebung des Gesamtmoleküls bedingt ist.

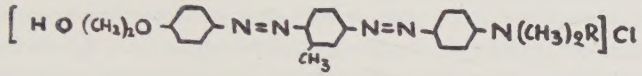
Wir befaßten uns in dieser Arbeit mit der am stärksten auxochrom wirkenden $-NR_2$-Gruppe, deren einsames Elektronenpaar durch Quaternierung am N-Zentralatom abgesättigt wurde, was zur Folge hatte, daß dieselbe in den stärksten Vertreter der Antiauxochrome überging. Da wir die Empfindlichkeit der chinoiden Chromophoren vermeiden wollten, blieb für unsere Überlegungen der Typus, wie er in den Azoverbindungen vorliegt, übrig. Um genügende Farbintensität zu erhalten, gingen wir zunächst von der Reihe der Disazofarbstoffe aus und somit ergab sich folgender allgemeiner Bauplan:

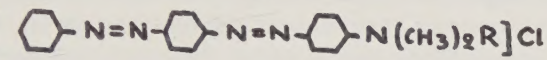


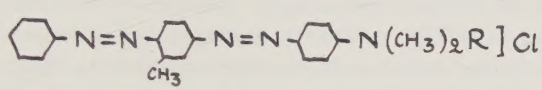
Farbstoffe dieses Typus' liegen in den Janusfarben vor; doch enthalten diese alle noch auxochrome Gruppen, wie z.B. das Janusrot B, ein bekannter Textilfarbstoff, eine freie OH-Gruppe. Durch Acetylierung der phenolischen Gruppe schalteten wir auch hier die Auxochromwirkung aus, wodurch das "Acetyljanusrot" mit seiner ebenfalls tiefroten Farbe entstand. Daraufhin führten wir Benzol<1-azo-1> - Benzol-<4-azo-4-> -(NN-Dimethylanilin) mit Dimethylsulfat in die Quartärverbindung über, und es resultierte dabei ein rotbraun gefärbtes Produkt, welches wenig wasserlöslich war. Durch Einführung von hydrophilen Molekülgruppen wollten wir die Wasserlöslichkeit

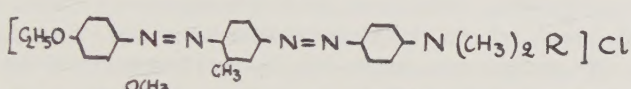
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

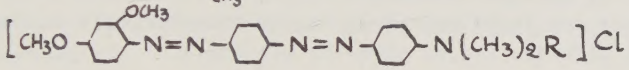
des Gesamtmoleküls erhöhen, deshalb nahmen wir in der Folge Äthylenchlorhydrin und führten nachstehende Disazofarbstoffe in die entsprechenden Quartärsalze über. Diese Salze waren tiefrot gefärbt und sehr gut wasserlöslich:

I 

II 

III 

IV 

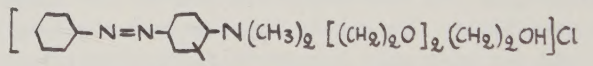
V 

Wie aus den Formeln leicht zu ersehen ist, haben wir hier Verbindungen mit Azo-Chromophoren und stark antiauxochromen Quartärgruppen (R= $H(O(CH_2)_2)_n$; n= 3 bis 6). Alle diese Ammoniumsalze erwiesen sich als stark positive Farbstoffe, die sowohl auf Wolle, Seide und Nylon aufziehen, ja die sich sogar als substantive Baumwollfarbstoffe erwiesen haben. Für unsere Ausgangsfragestellung interessierte weiter, daß sie sehr gute supravitalfärberische Eigenschaften zeigten, über deren biologische und morphologische Bedeutung z.Zt. Untersuchungen im hiesigen Anatomischen Institut im Gange sind. Da unsere Farbstoffe weder "saure" noch "basische" funktionelle Gruppen im Molekül tragen, wollen wir sie auf Grund ihrer Verwendbarkeit in der Histologie als "neutrale" Vitalfarbstoffe den bekannten gegenüberstellen und deshalb NEUTRAVITE nennen.

Bei der Darstellung aller oben genannten Neutravite ergab sich bei der Quaternierungsreaktion jedoch, daß mehr Äthylenchlorhydrin verbraucht wurde, als der theoretischen Menge für ein Mol entsprach; außerdem entstand immer freie Salzsäure. Eine Totalanalyse der quaternierten Verbindungen zeigte, daß der erwartete Chloräthanolrest

nicht als solcher in das Molekül eintrat, sondern daß bei der Reaktion unter HCl-Abspaltung und Selbstkondensation des Äthylenchlorhydrins Farbstoffgemische der durchschnittlichen Zusammensetzung 3 bis 6 $-(CH_2)_2O-$Reste pro Farbstoffmolekül resultierten. Aus dem Verhältnis N:O kann man leicht auf den jeweils vorliegenden Kondensationsgrad schließen (z.B. beim Neutravit I : N:O = 5:5.9). Da die Mehraufnahme von Äthylenchlorhydrin bei den verschieden substituierten Neutraviten gleichermaßen beobachtet wurde, mußte sie an dem allen gemeinsamen, kationischen N-Atom vorgegangen sein. Das auffallend starke Schäumen wässriger Lösungen wies darauf hin, daß wir es hier mit oberflächenaktiven Stoffen zu tun hatten. Auffällig bleibt die Tatsache, daß die Polyglycoläther kette, über ein Ammoniumstickstoffion gebunden, zwar einem Chlorion gegenüber steht, aber außerdem eine nicht scharf stöchiometrische Menge HCl überraschend fest bindet. Die gefundenen, gegen die theoretischen zu hohen Cl-Werte sind aus dem Verhältnis N:Cl leicht ersichtlich(z.B. Neutravit I : N:Cl gefunden 5:2.5; erwartet 5:1 etc.).

Um zu prüfen, wie weit diese auffällige Salzsäureabspaltung und Bildung einer Glycoläther kette eine spezielle Abhängigkeit von der Disazogruppierung zeigte, untersuchten wir daraufhin p-Buttergelb. In der Tat ließ es sich genau wie das entsprechende m-Buttergelb quaternieren zu



So erhielten wir Neutravit VI und VII, welche beide gleichermaßen gut wasserlöslich waren und vitalfärberische Brauchbarkeit zeigten. Wir hatten hier zwar nach unseren Beobachtungen bei den Salzen der Disazoreihe einen bathochromen Farbeffekt bei der Quaternierung erwartet, aber die ganz eindeutige Farbvertiefung vom gelborange des p-Buttergelbs nach tiefdunkelrot trat hier doch noch augenfälliger in Erscheinung als dort. Ob die Azogruppierung als solche einen wesentlichen Einfluß auf die Quaternierungsreaktion hat, sollte sich beim Dimethylanilin zeigen. Hier jedoch stellten wir die Aufnahme nur eines Äthylenchlorhydrinmoleküls fest, ebenfalls gute Wasserlöslichkeit, aber kein Schäumen.

Rückblickend darf festgestellt werden, daß die Quaternierung sowohl bei Disazo- als auch bei Monoazofarbstoffen immer mit einer Kettenverlängerung eintritt und daß beim Dimethylanilin zwar noch Salzbildung stattfindet, aber die Kettenverlängerung ausbleibt. Ob nun Quartärsalzbildung allein von der $-NR_2$-Gruppierung abhängig ist, sollte geprüft werden. Wir unterwarfen zunächst m- und p-Nitrodimethylanilin sowie p-Dimethyl-amino-benzaldehyd unserer Reaktion und stellten dabei fest, daß in keinem Falle auch nur andeutungsweise eine Reaktion eintrat. So hatten wir gefunden, daß die Quaternierung nur dann gelingt, wenn keine ausgesprochen negativen Substituenten im Molekül vorliegen. Eine weitere Stütze fand diese Ansicht durch die Nichtquaternierbarkeit von ß-Dimethyl-amino-anthrachinon, ∝-Dimethyl-amino-ß-Anthrachinon-carbonsäure-anilid und Alizarinblau; da auch die CO-Gruppe in der Anordnung des Anthrachinons als negative Funktion zu betrachten ist. Beim Kristallviolett wurde ebenfalls bei gelungener Quaternierung die Kettenverlängerung und der positivierende Einfluß der Quaternierung auf die Farbe beobachtet.

Ein besonderer Abschnitt sei noch den auftretenden subjektiven Farberscheinungen gewidmet. Nach der bisher allein gültigen klassischen Farbstofftheorie wird ein Molekül mit einem Chromogen immer positiver farbig, wenn man ein Auxochrom einführt. Aber z.B. p-Buttergelb erscheint in Substanz rein visuell negativer farbig als das gewöhnliche Azobenzol selbst, während das entsprechende m-Isomere mit seiner ausgesprochenen roten Farbe wiederum stärker positiv farbig erscheint als p-Buttergelb. Erwartungsgemäß sind diese Farberscheinungen von der Stellung des Chromophors zum Auxochrom stark abhängig. Die gleichen Verhältnisse liegen bei der Azobenzol-carbonsäure vor: Das o-Derivat erscheint wesentlich positiver farbig als das p-Isomere.

Ein spektroskopischer Vergleich hat uns nun ergeben, daß diese Beobachtungen reichlich subjektiver Natur sind. Wir haben bei verschiedenen Isomeren unter genau gleichen Bedingungen die Farben verglichen und dabei festgestellt, daß diese Unterschiede in wässrigen Lösungen praktisch nicht mehr vorhanden sind. Um diese Verhältnisse quantitativ verfolgen zu können, untersuchten wir unsere Neutravitfarbstoffe auf ihre Absorptionsmaxima. Alle braunen Disazofarbstoffe gehen bei der Quaternierung in rotviolette Verbindungen

über. Das heißt aber, daß durch die Umwandlung der auxochromen $-NR_2$-Gruppe in die am stärksten antiauxochrome $-NR_3)X$-Gruppe eklatant Farbvertiefung auftritt. Noch klarer liegen die Verhältnisse bei den beiden Buttergelben. Der Sprung vom rotorangen p-Buttergelb nach der tiefdunkelrot-violetten Farbe des Quaternierungsproduktes ist äußerst überraschend und durch keine der bisher bekannten Farbstofftheorien zu deuten. Aus unseren Beobachtungen ist zu entnehmen, daß konstitutionelle Verschiedenheiten zwar einen Einfluß auf die Farbe haben, aber nur solange wir es mit Farbstoffen zu tun haben, welche Auxochromträger sind. Ist hingegen die auxochrome Funktion beseitigt, so ist die Stellung der Substituenten ohne erheblichen Einfluß auf die Lichtabsorption. Die visuelle Farberscheinung kann also keinen Maßstab für Farbvergleiche abgeben. Diese Tatsachen sind unseres Wissens bisher nur am Rande beachtet worden. In diesem Zusammenhang ist es theoretisch von größtem Interesse, daß sowohl die von uns untersuchten beiden Buttergelbe wie auch die Farbstoffe aus der Disazoreihe durch die Quaternierung in Farbstoffe übergehen, deren Absorptionsmaxima praktisch gleich sind.